

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 10-150036	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-150036
(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 6 月 2 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) June 2 day
(54) 【発明の名称】 低誘電率絶縁膜の形成方法及びこの膜を用いた半導体装置	(54) [Title of Invention] FORMATION METHOD OF LOW DIELECTRIC CONSTANT INSULATING FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE WHICH USES THIS MEMBRANE.
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
H01L 21/316	H01L 21/316
21/312	21/312
21/768	21/768
【FI】	[FI]
H01L 21/316 P	H01L 21/316 P
21/312 C	21/312 C
21/90 S	21/90 S
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 6	[Number of Claims] 6
【出願形態】 OL	[Form of Application] OL
【全頁数】 5	[Number of Pages in Document] 5
(21) 【出願番号】 特願平 8-306781	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8-306781
(22) 【出願日】 平成 8 年 (1996) 11 月 18 日	(22) [Application Date] 1996 (1996) November 18 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000005223	[Applicant Code] 000005223
【氏名又は名称】 富士通株式会社	[Name] FUJITSU LTD. (DB 69-053-5281)
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号	[Address] Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 片山 倫子	[Name] Katayama Rinko

【住所又は居所】神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】福山 俊一

【住所又は居所】神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】中田 義弘

【住所又は居所】神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】山口 城

【住所又は居所】神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 高速デバイスを実現可能な、低誘電率で且つ平坦性、耐湿性、耐熱性を備えた絶縁膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 基板上に有機珪素化合物の薄膜を形成し、この薄膜を基板温度80～250℃でフッ素プラズマ処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に有機珪素化合物の薄膜を形成し、次に基板温度80～250℃で当該薄膜をフッ素プラズマ処理することを特徴とする低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項2】 前記フッ素プラズマ処理をF<sub>2</sub>ガス又はN<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガスを使用して行う、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記有機珪素化合物が次式

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)

(72) [Inventor]

[Name] Fukuyama Sunichi

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)

(72) [Inventor]

[Name] Nakata Yoshihiro

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)

(72) [Inventor]

[Name] Yamaguchi castle

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] High speed device and formation method of insulating film which has flatness, moisture resistance and heat resistance is offered with realizeable and low dielectric constant.

[Means of Solution] Thin film of organosilicon compound is formed on substrate, this thin film fluorine plasma treatment is done with substrate temperature 80 to 250 °C.

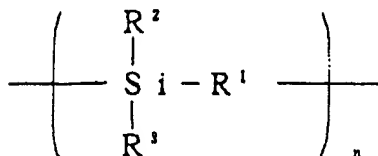
[Claim(s)]

[Claim 1] Formation method of low dielectric constant insulating film which designates that it forms thin film of the organosilicon compound on substrate, next with substrate temperature 80 to 250 °C fluorine plasma treatment it does this said thin film as feature.

[Claim 2] Method which using F<sub>2</sub> gas or NF<sub>3</sub> gas, does aforementioned fluorine plasma treatment, states in Claim 1.

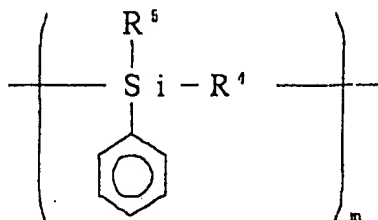
[Claim 3] Aforementioned organosilicon compound next formula

## 【化1】



のポリカルボシラン（この式の $R^1$ は炭素原子数1～4の二価の炭化水素基であり、 $R^2$ と $R^3$ は水素又は炭素原子数1～4の一価の炭化水素基であり、 $n$ は正の数である）、又は次式

## 【化2】



のポリカルボシラスチレン（この式の $R^4$ は炭素原子数1～4の二価の炭化水素基であり、 $R^5$ は水素又は炭素原子数1～4の一価の炭化水素基であり、 $m$ は正の数である）である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 前記フッ素プラズマ処理を行う前に前記有機珪素化合物の薄膜を不活性雰囲気中で熱処理する、請求項1から3までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 基板とその上に形成された多層配線層とを含み、この多層配線層の層間絶縁膜が基板上に形成した有機珪素化合物の薄膜を80～250℃の基板温度でフッ素プラズマ処理して得られた膜である半導体装置。

【請求項6】 半導体素子を含む基板を有し、当該半導体素子の保護膜が基板上に形成した有機珪素化合物の薄膜を80～250℃の基板温度でフッ素プラズマ処理して得られた膜である半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置における絶縁膜形成方法に関する。本発明の絶縁膜形成方法によれ

## [Chemical Formula 1]

Polycarbosilane ( $R^1$  of this system is hydrocarbon group of number of carbon atoms 1 to 4 divalent,  $R^2$  and  $R^3$  is the hydrocarbon group of hydrogen or number of carbon atoms 1 to 4 monovalent,  $n$  is positive number. ), or next formula

## [Chemical Formula 2]

It is a polycarbosilastylene ( $R^4$  of this system is hydrocarbon group of number of carbon atoms 1 to 4 divalent,  $R^5$  is the hydrocarbon group of hydrogen or number of carbon atoms 1 to 4 monovalent,  $m$  is positive number. ), method which is stated in Claim 1 or 2.

[Claim 4] Before doing aforementioned fluorine plasma treatment, thin film of aforementioned organosilicon compound thermal processing is done with inert atmosphere, method which is stated in the any one to Claim 1 to 3.

[Claim 5] Including with substrate and multilayer metallization layer which was formed on that, the fluorine plasma treatment doing thin film of organosilicon compound which interlayer insulating film of this multilayer metallization layer formed on substrate with substrate temperature of 80 to 250 °C, semiconductor device which is a film which it acquires.

[Claim 6] It possessed substrate which includes semiconductor element, fluorine plasma treatment doing the thin film of organosilicon compound which protective film of this said semiconductor element formed on substrate with substrate temperature of 80 to 250 °C, semiconductor device which is a film which it acquires.

## [Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention] As for this invention, it regards insulating film formation method in semiconductor device.

ば、下地凹凸を有する基板の多層配線、例えばIC、LSI等の集積度の高い半導体装置の多層配線を形成する際に、低誘電率で且つ下地段差を平坦化しつつ優れた絶縁性、耐熱性、耐湿性を有する層間絶縁膜を形成することができ、それにより半導体装置の信頼性を高めることができる。

#### [0002]

【従来の技術】最近の半導体装置の集積度の向上に伴い、素子形成後の表面段差が大きくなるとともに、配線の微細化による配線容量の低下を防ぐために配線を厚くする必要に迫られ、配線後の段差も激しくなる傾向がある。このため、多層配線を形成する上で優れた平坦性が得られる層間絶縁膜の形成方法が必要とされている。

【0003】一方、配線遅延(T)は、配線抵抗(R)と配線間の容量(C)に影響を受け、 $T = 1/2RCl^2$  (lは配線長)で表され、また $C = \epsilon_r (S/d)$  (Sは電極面積、 $\epsilon_r$ は真空の誘電率、dは膜厚)であって容量は誘電率( $\epsilon_r$ )に比例する。従って、配線遅延を少なくするには、層間絶縁膜の低誘電率化が有効となる。

【0004】従来、層間絶縁膜の材料としては、二酸化珪素、窒化珪素、PSG等の無機膜、あるいはポリイミド、シリコーン樹脂などの有機系高分子絶縁材料、又はこれらの積層体が用いられてきた。二酸化珪素( $SiO_2$ )は、化学気相成長(CVD)で製造される材料で最も誘電率が低く、その誘電率は約4である。低誘電率CVD膜として検討されているSiOFは、誘電率が約3.5~3.8であるが、吸湿性であるため誘電率が上昇しやすいという問題がある。

【0005】比較的誘電率が低いとされている有機系高分子材料は、低誘電率の層間絶縁膜材料として広く導入が検討されているが、多層配線工程におけるレジスト剥離のための酸素プラズマ処理において有機基が酸化され、それによる膜からの脱ガスのため膜が収縮する原因となり、また膜に歪みができてクラックを生じるという欠点を有している。また、酸素プラズマ処理において酸化分解をおこさない膜としてポリテトラフルオロエチレンが知られているが、これは耐熱性に難があり、すなわち熱膨張しやすく、熱処理で分解するという問題がある。また、有機ケイ素化合物の低誘電率化として室温におけるフッ素プラズマ処理も検討されてきたが、吸湿性や誘電率の上昇、また耐熱性等の課題があった。そこで、信頼性という点でより特性の優

According to insulating film formation method of this invention, when multilayer metallization of group sheet which possesses substrate relief, forming multilayer metallization of semiconductor device where for example IC, LSI or other degree of integration is high, while planarization doing and substrate step with low dielectric constant, it is possible, to form interlayer insulating film which possesses insulating property, heat resistance and the moisture resistance which are superior it is possible to raise reliability of the semiconductor device, with that.

#### [0002]

[Prior Art] Attendant upon improvement of degree of integration of recent semiconductor device, as the surface step after element forming becomes large, it is approached necessary to make metallization thick in order to prevent decrease of the metallization capacity with narrowing of metallization, there is a tendency where also the step after metallization becomes extreme. Because of this, when forming multilayer metallization, formation method of interlayer insulating film where the flatness which is superior is acquired is needed.

[0003] On one hand, wire delay (T) receives influence to capacity (C) between the metallization resistance (R) and metallization, is displayed with  $T = 1/2RCl^2$  (As for l wire length), in addition it is a  $C = \epsilon_r (S/d)$  (As for S as for electrode surface area and  $\epsilon_r$  dielectric constant of vacuum, as for d film thickness) and capacity is proportionate to dielectric constant ( $\epsilon_r$ ). Therefore, it decreases wire delay, permittivity reduction of interlayer insulating film becomes effective.

[0004] Until recently, silicon dioxide, silicon nitride, PSG or other inorganic membrane or polyimide, the silicone resin or other organic type polymer insulating material or these laminate were used as material of interlayer insulating film. As for silicon dioxide ( $SiO_2$ ), dielectric constant is lowest with material which is produced with chemical vapor deposition (CVD), dielectric constant is approximately 4. As for SiOF which is examined as low dielectric constant CVD membrane, dielectric constant is approximately 3.5 to 3.8, but because it is a moisture absorption, there is a problem that the dielectric constant it is easy to rise.

[0005] Is assumed that dielectric constant is low relatively, as for organic type polymeric material which, introduction is examined widely as interlayer insulating film material of low dielectric constant, but the organic group oxidation is done in oxygen plasma treatment for resist release, in multilayer wiring step because of degassing from film due to that becomes cause which film contracts, in addition being able to designate the strain as film, has possessed deficiency that causes crack. In addition, polytetrafluoroethylene is known as film which does not cause the oxidative decomposition in oxygen plasma treatment, there is a problem that, but this is a difficulty in the heat resistance, namely thermal expansion is easy to do, with thermal processing disassembles. In addition, also fluorine plasma treatment in room temperature as permittivity

れた材料が要求されている。

# 【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、ポリイミド、シリコン樹脂に代表される低誘電率の有機系高分子材料は、多層配線工程における酸素プラズマ処理で有機基が酸化されることによる欠点、すなわち膜からの脱ガスに起因する不良の発生、膜の歪みに起因するクラックの発生という欠点を有している。一方、従来から低誘電率無機膜を形成する方法として用いられてきたCVD法は、真空系など高価な装置が必要であり、しかもシランのように爆発性の原料、あるいはテトラエチルオルトシリケート（TEOS）のように毒性の高い原料を使用するという欠点がある。また、有機ケイ素化合物の室温でのフッ素プラズマ処理についても検討されているが、この場合には誘電率の上昇、耐熱性が劣る等の課題があった。

【0007】本発明の目的は、これらの欠点を解消して、従来の膜に比べて低誘電率であると同時に、絶縁性、耐熱性、耐湿性を備えた絶縁膜の形成方法を提供することにある。

# 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の低誘電率絶縁膜形成方法は、基板上に有機珪素化合物の薄膜を形成し、次に基板温度80～250℃で当該薄膜をフッ素プラズマ処理することを特徴とする。

【0009】本発明によれば、基礎材料となる有機珪素化合物の平坦性に優れた特性を受け継いだまま有機珪素化合物をフッ素化して低誘電率化が行えるため、高速デバイスの層間絶縁膜として特に適した低誘電率膜が形成でき、しかもこの膜は耐熱性、平坦性、絶縁性に優れている。また、フッ素プラズマ処理によるフッ素化により、その後の処理工程で使用される酸素プラズマ処理に対する耐性も付与できる。

【0010】本発明は更に、本発明の方法により得られた低誘電率絶縁膜を層間絶縁膜又は半導体素子の保護膜として含む半導体装置を提供する。すなわち、本発明による一つに半導体装置は、基板とその上に形成された多層配線層とを含み、この多層配線層の層間絶縁膜が、基板上に形成

reduction of organosilicon compound was examined, but rise of moisture absorption and dielectric constant, in addition there was a heat resistance or other problem. Then, material where characteristic is superior is required in from the point, reliability.

# 【0006】

[Problems to be Solved by the Invention] This way, as for organic type polymeric material of low dielectric constant which is represented in the polyimide and silicone resin, with oxygen plasma treatment in multilayer metallization step organic group deficiency due to oxidation being done. Namely occurrence of deficiency which originates in degassing from the film. It has possessed deficiency, occurrence of crack which originates in strain of film. On one hand, as for CVD method which is used from until recently as method which forms low dielectric constant inorganic film, expensive equipment such as vacuum system is necessary, furthermore like silane like starting material or tetraethyl ortho silicate (TEOS) of the explosive there is a deficiency that uses starting material where toxicity is high. In addition, with room temperature of organosilicon compound concerning fluorine plasma treatment it is examined, but in this case there was a or other problem where rise and heat resistance of dielectric constant are inferior.

[0007] Object of this invention, cancelling these deficiency, when it is a low dielectric constant, in comparison with conventional membrane simultaneously, is to offer formation method of the insulating film which has insulating property, heat resistance and moisture resistance.

# 【0008】

[Means to Solve the Problems] Low dielectric constant insulating film formation method of this invention forms thin film of organosilicon compound on substrate, next designates that fluorine plasma treatment it does this said thin film as feature with substrate temperature 80 to 250 °C.

[0009] According to this invention, while characteristic which is superior in flatness of organosilicon compound which becomes fundamentals material is succeeded fluorination doing the organosilicon compound, because it can do permittivity reduction, be able to form low dielectric constant film which is especially suited as interlayer insulating film of high speed device, furthermore this film is superior in heat resistance, flatness and insulating property. In addition, it can grant also resistance after that for the oxygen that can be used plasma treatment with processing step with fluorination due to fluorine plasma treatment.

[0010] This invention furthermore offers semiconductor device which includes low dielectric constant insulating film which is acquired with method of this invention as protective film of interlayer insulating film or the semiconductor element. semiconductor device, including with substrate and multilayer

した有機珪素化合物の薄膜を80～250℃の基板温度でフッ素プラズマ処理して得られたものである半導体装置である。本発明によるもう一つの半導体装置は、半導体素子を含む基板を有し、当該半導体素子の保護膜が、基板上に形成した有機珪素化合物の薄膜を80～250℃の基板温度でフッ素プラズマ処理して得られたものである半導体装置である。

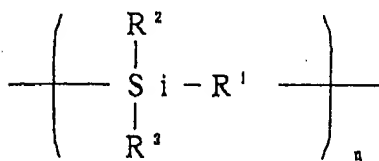
## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明において使用される基板は、半導体装置の製造用に使用される任意の基板でよい。本発明が特に有効な基板は、ICやLSI等の集積度の高い半導体装置の製造で使用される、表面に段差を有する基板である。そのような表面段差のある基板に対して本発明の方法を適用すると、基板表面を効果的に平坦化しつつ、低誘電率の絶縁膜を形成することができる。

【0012】本発明で使用する有機珪素化合物は、シロキサン結合を含まなければどのようなものでもよい。シロキサン結合を含む化合物は、フッ素プラズマ処理において分解して有効な絶縁膜を形成できないため、使用すべきでない。使用可能な有機珪素化合物の例を挙げると、次式

## 【0013】

## 【化3】

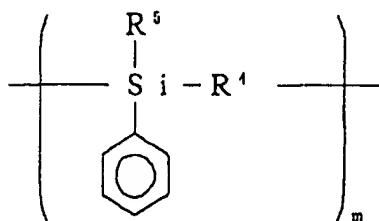


(1)

【0014】のポリカルボシラン、又は次式

## 【0015】

## 【化4】



(2)

metallization layer which was formed on that, interlayer insulating film of this multilayer metallization layer, fluorine plasma treatment doing thin film of organosilicon compound which it formed on substrate with substrate temperature of 80 to 250 °C, is semiconductor device which is something which it acquires in one due to namely, this invention. semiconductor device of another due to this invention, it possesses substrate which includes semiconductor element, it is a semiconductor device which is something where protective film of this said semiconductor element, thin film of organosilicon compound which was formed on substrate the fluorine plasma treatment does with substrate temperature of 80 to 250 °C and acquires.

## [0011]

[Embodiment of Invention] Regarding to this invention, substrate which is used may be optional substrate which is used for production of semiconductor device. It is a group sheet to which this invention as for especially effective substrate, is used with production of semiconductor device where IC and LSI or other degree of integration is high possesses the step in surface. When method of this invention is applied vis-a-vis substrate which has that kind of surface step, while planarization doing substrate surface in effective, it can form insulating film of low dielectric constant.

[0012] Organosilicon compound which is used with this invention, if siloxane bond is not included, is good any kind of ones. compound which includes siloxane bond, disassembling in fluorine plasma treatment, it cannot form effective insulating film because, is not. When example of useable organosilicon compound is listed, next formula

## [0013]

## [Chemical Formula 3]

[0014] Polycarbosilane or next formula

## [0015]

## [Chemical Formula 4]

【0016】のポリカルボシラスチレンである。上記の式(1)の単位と式(2)の単位を含むコポリマーを使用することも可能である。

【0017】上記のポリカルボシランの式において、 $R^1$ は炭素原子数1～4の二価の炭化水素基であり、 $R^2$ と $R^3$ は水素又は炭素原子数1～4の一価の炭化水素基(例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基)であり、 $n$ は正の数である。 $R^2$ と $R^3$ は同じであっても異なってもよい。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の炭素原子数が上記の上限より多くなると、分子が大きくなって熱処理などの工程での収縮が大きくなり、歪の原因となる。 $n$ の値は特に限定されないが、ポリカルボシランが基板上に塗布するのに都合のよい特性(特に粘度特性)を有するような値である。

【0018】上記のポリカルボシラスチレンの式において、 $R^4$ は炭素原子数1～4の二価の炭化水素基であり、 $R^5$ は水素又は炭素原子数1～4の一価の炭化水素基(例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基)であり、 $m$ は正の数である。 $R^4$ 、 $R^5$ の炭素原子数が上記の上限より多くなると、分子が大きくなって熱処理などの工程での収縮が大きくなり、歪の原因となる。 $m$ の値は特に限定されないが、ポリカルボシラスチレンが基板上に塗布するのに都合のよい特性(特に粘度特性)を有するような値である。

【0019】本発明において用いられるポリカルボシランやポリカルボシラスチレンは、国内及び国外の製造業者から入手できる出発原料から、常用の重合方法を使用して製造することができる。例えば、ポリシランを出発原料とし、不活性雰囲気中での加熱により対応のポリマーにすることができる。あるいは、ポリシランを例えばポリジフェニルシロキサンのような触媒の存在下で不活性雰囲気中で加熱して対応のポリマーを得ることもできる。更に、ポリカルボシラン等は商業的に入手することもできる。

【0020】基板上に有機珪素化合物の薄膜を形成するには、スピンコート法を利用することができる。スピンコート法は、表面に大きな段差のある基板上に平坦化した膜を形成するのに有利である。本発明により形成する絶縁膜を基板の平坦化用よりも主として低誘電率の膜として利用するような場合には、スピンコート法以外にも、適当な出発モノマーから化学気相成長(CVD)法により有機珪素化合物の薄膜を形成することができる。

【0021】基板上に形成した有機珪素化合物の薄膜を、

【0016】 It is a polycarbosilastyrene. Also it is possible to use unit of above-mentioned Formula (1) and the copolymer which includes unit of Formula (2).

【0017】 In formula of above-mentioned polycarbosilane,  $R^1$  is hydrocarbon group of the number of carbon atoms 1 to 4 divalent,  $R^2$  and  $R^3$  is hydrocarbon group (As example, methyl group, ethyl group, propyl group and butyl group or other alkyl group) of hydrogen or number of carbon atoms 1 to 4 monovalent, then is positive number.  $R^2$  and  $R^3$  may be being same, differing. When number of carbon atoms of  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  becomes more than the above-mentioned upper limit, molecule becoming large, contraction with the thermal processing or other step becomes large, becomes cause of strain. Value of  $n$  especially is not limited, but, it is a kind of value which possesses characteristic (Especially viscosity characteristic) whose are convenient because the polycarbosilane applies on substrate.

【0018】 In formula of above-mentioned polycarbosilastyrene,  $R^4$  is hydrocarbon group of the number of carbon atoms 1 to 4 divalent,  $R^5$  is hydrocarbon group (As example, methyl group, ethyl group, propyl group and butyl group or other alkyl group) of hydrogen or number of carbon atoms 1 to 4 monovalent, then is positive number. When number of carbon atoms of  $R^4$  and  $R^5$  becomes more than the above-mentioned upper limit, molecule becoming large, contraction with the thermal processing or other step becomes large, becomes cause of strain. Value of  $m$  especially is not limited, but, it is a kind of value which possesses characteristic (Especially viscosity characteristic) whose are convenient because the polycarbosilastyrene applies on substrate.

【0019】 Regarding to this invention, from starting material which it can procure from the manufacturer of domestic and foreign, using usual polymerization method, it can produce polycarbosilane and polycarbosilastyrene which are used. It designates for example poly silane as starting material, it can make in inert atmosphere the polymer of correspondence with heating. Or, under existing of catalyst like for example poly diphenyl siloxane heating poly silane in the inert atmosphere, it can also obtain polymer of correspondence. Furthermore, polycarbosilane etc can also procure in commercial.

【0020】 Thin film of organosilicon compound is formed on substrate, spin coating method can be utilized. spin coating method on substrate which has big step in surface is profitable in order to form film which planarization is done. insulating film which is formed with this invention in comparison with one for planarization of substrate mainly it utilizes as film of low dielectric constant it is, kind of when, thin film of organosilicon compound can be formed in addition to the spin coating method from suitable starting monomer with chemical vapor deposition (CVD) method.

【0021】 Thin film of organosilicon compound which was formed on

次に基板温度を80～250℃としてフッ素プラズマ処理にかける。80℃より低い温度でフッ素プラズマ処理した場合には、フッ素の拡散が薄膜の内部にまで容易に及ぶことができず、薄膜の全体的なフッ素化を達成できない。250℃より高い温度で処理すると、薄膜の骨格に影響し、エッチングが先行してしまう。

【0022】フッ素プラズマ処理は、プラズマ源として好ましくは例えばF<sub>2</sub>ガスやNF<sub>3</sub>ガスのようなものを使って行われる。フッ素とともに炭素を含むガスをプラズマ源として使用することもできるが、この場合には薄膜のフッ素化の速度が低下する。このほかの処理条件は、使用するプラズマ発生装置やプラズマ源のガスの種類等に応じて、適宜決定することができる。

【0023】有機珪素化合物の薄膜を形成した基板を、フッ素プラズマ処理を施す前に熱処理して、有機珪素化合物の塗布に用いた溶媒を酸化させて薄膜を乾燥させることができる。この熱処理は、有機珪素化合物の酸化防止のため不活性雰囲気中で行うのが好ましい。酸化された有機珪素化合物は、エッチングが先行する。

【0024】本発明では、80～250℃の基板温度で有機珪素化合物のフッ素プラズマ処理を行うことで、薄膜の全体に及ぶフッ素化（有機珪素化合物の構造中の水素のフッ素での置換）が行われ、すなわちフッ素化度が高くなって、薄膜は耐熱性に優れたものとなる。また、本発明によりフッ素プラズマ処理後の絶縁膜はフルオロカーボン系のシリコン膜となることから、吸湿による誘電率の上昇が抑えられ、更に酸素プラズマ耐性が付与される。そのため、本発明によれば信頼性の高い低誘電率絶縁膜の形成が可能になる。

【0025】本発明の方法では、フッ素プラズマ処理する薄膜として、平坦性に優れた有機珪素化合物の薄膜を使用するため、そのフッ素プラズマ処理によってやはり平坦性に優れた低誘電率膜が得られ、この膜はフッ素化の効果として絶縁性が向上し、そして耐熱性にも優れている。そのため、本発明の方法により形成された低誘電率絶縁膜は、特に高速の要求される、半導体集積回路等の半導体装置の層間絶縁膜として有効である。

【0026】本発明により形成された低誘電率絶縁膜は、半導体集積回路等の半導体装置に限らず、薄膜回路基板の表面平坦化層や絶縁層としても同様に有効である。また、半導体素子の保護膜としても有効である。

substrate, next is applied on fluorine plasma treatment with substrate temperature as 80 to 250 °C. When fluorine plasma treatment it does with temperature which is lower than 80 °C, the scattering of fluorine cannot reach to inside of thin film easily, the entire fluorination of thin film cannot achieve. When it treats with temperature which is higher than 250 °C, it has an influence on skeleton of thin film, etching precedes.

[0022] Fluorine plasma treatment is done using those like preferably for example F<sub>2</sub> gas and NF<sub>3</sub> gas as the plasma source. With fluorine it can also use gas which includes carbon as the plasma source, but in this case velocity of fluorination of thin film decreases. It can decide other processing condition, appropriately according to plasma-generating apparatus and types etc of gas of plasma source which are used.

[0023] Before administering fluorine plasma treatment, thermal processing doing substrate which formed the thin film of organosilicon compound, solvent which it uses for application of the organosilicon compound evaporating, it can dry thin film. As for this thermal processing, because of oxidation prevention of organosilicon compound it is desirable to do in inert atmosphere. As for organosilicon compound which oxidation is done, etching precedes.

[0024] With this invention, by fact that fluorine plasma treatment of organosilicon compound is done with the substrate temperature of 80 to 250 °C, fluorination (Substitution with fluorine of hydrogen in structure of organosilicon compound) which reaches to entirety of the thin film is done, namely degree of fluorination becomes high, thin film becomes something which is superior in heat resistance. In addition, with this invention as for insulating film after fluorine plasma treatment fact that it becomes silicon film of fluorocarbon type, you can hold down rise of the dielectric constant with absorbed moisture, furthermore oxygen plasma resistance is granted. Because of that, according to this invention formation of low dielectric constant insulating film where the reliability is high becomes possible.

[0025] With method of this invention, in order to use thin film of organosilicon compound which is superior in flatness as thin film which fluorine plasma treatment is done, the low dielectric constant membrane which is superior after all in flatness with that fluorine plasma treatment is acquired, as for this membrane insulating property improves as effect of fluorination, and is superior even in heat resistance. Because of that, as for this invention as for low dielectric constant insulating film which was formed by the method, especially high speed it is required, it is effective as the interlayer insulating film of semiconductor integrated circuit or other semiconductor device.

[0026] Low dielectric constant insulating film which was formed by this invention is effective in same way not just semiconductor integrated circuit or other semiconductor device, as surface planarization layer and insulating layer of thin film circuit board. In addition, it is effective as protective film of semiconductor



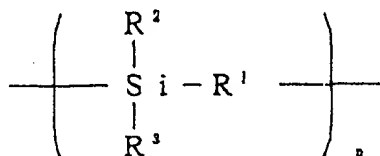
[0027]

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。言うまでもなく、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0028】【実施例1】シリコン基板上にスピコート法によりポリカルボシランのキシレン溶液を塗布し、窒素雰囲気中で乾燥させて1 $\mu$ m厚の薄膜を形成した。使用したポリカルボシランは次の式で表される。

[0029]

[化5]



式中のR<sup>1</sup>はCH<sub>2</sub>基

R<sup>2</sup>はH

R<sup>3</sup>はCH<sub>3</sub>基

【0030】次いで、下記の条件でフッ素プラズマ処理を施し、フルオロカーボン系シリコン被膜を得た。

[0031]

使用装置： ダウンフロー型プラズマ発生装置

高周波出力： 1.5kW

ガス： NF<sub>3</sub>、1.0Torr、500sccm

基板温度： 170℃

処理時間： 3分

【0032】こうして得られたフッ素化された膜においてクラックの発生は見られなかった。この膜上に電極を形成し、誘電率を測定した結果、2.3であった。また、大気中に1週間放置した後に誘電率を測定した結果、吸湿による誘電率の上昇は見られなかった。また、窒素雰囲気中で熱処理を施した結果、昇温脱ガス分析装置(TDS)で測定した耐熱性は400℃であった。

【0033】【参考例】ポリカルボシラン薄膜のフッ素フ

element.

[0027]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is explained with Working Example. Until you say, this invention is not something which is limited by these Working Example without.

[0028] [Working Example 1] It applied xylene solution of polycarbosilane on silicon substrate with spin coating method, dried in nitrogen atmosphere and formed thin film of 1  $\mu$ m thick. polycarbosilane which you use is displayed with next formula.

[0029]

[Chemical Formula 5]

[0030] Next, fluorine plasma treatment was administered with below-mentioned condition, the fluorocarbon type silicon coating was acquired.

[0031]

Adopted equipment: Downflow type plasma-generating apparatus

High frequency output: 1.5 kW

Gas: NF<sub>3</sub>, 1.0 Torr and 500 sccm

Substrate temperature: 170 °C

Process time: 3 min

[0032] In this way, occurrence of crack was not seen fluorination which is acquired in film which is done. Result of forming electrode on this film, measuring dielectric constant was the 2.3. In addition, 1 week after leaving, as for result of measuring the dielectric constant, as for rise of dielectric constant with absorbed moisture it was not seen in the atmosphere. In addition, heat resistance which was measured with result and temperature rise degassing analyzer (TDS) which administer thermal processing in nitrogen atmosphere was 400 °C.

[0033] [Reference Example] Fluorine plasma treatment of polycar

ラズマ処理を基板温度を室温として行ったことを除いて、実施例 1 と同様にフッ素化した絶縁膜を形成した。この膜においてクラックの発生は見られなかった。測定された誘電率は 2.6 であった。大気中に 1 週間放置した後に誘電率を測定した結果、誘電率の上昇が見られた。耐熱性は 300 °C であった。

【0034】[実施例 2] 5 個のリングオシレータを形成した基板上に、実施例 1 と同様の条件で絶縁膜を形成し、そしてリングオシレータが直列に接続するようにスルーホール形成後、この絶縁膜上の 2 層目配線まで形成した基板を作製した。比較用に、絶縁膜として TEOS から形成した SiO<sub>2</sub> 膜を用いた同様の基板を作製した。それぞれの基板の配線遅延を比較した結果、本発明による絶縁膜を用いた基板は比較用の基板より約 25 % の配線遅延短縮が可能であることがわかった。

【0035】[実施例 3] プラズマ処理を 80 °C の基板温度で施したこと除き、実施例 1 を繰り返した。得られた絶縁膜にクラックの発生は認められなかった。誘電率の測定値は 2.5 であった。大気中に 1 週間放置した後に誘電率を測定した結果、誘電率の上昇は認められなかった。耐熱性は 350 °C であった。

【0036】[実施例 4] プラズマ処理を 80 °C の基板温度で施したこと除き、実施例 2 を繰り返した。TEOS から形成した SiO<sub>2</sub> 膜を絶縁膜として用いた比較用の基板と比較して、本発明による絶縁膜を用いた基板では約 15 % の配線遅延短縮が可能であった。

【0037】[実施例 5] プラズマ処理を 250 °C の基板温度で施したこと除き、実施例 1 を繰り返した。得られた絶縁膜にクラックの発生は認められなかった。誘電率の測定値は 2.2 であった。大気中に 1 週間放置した後に誘電率を測定した結果、誘電率の上昇は認められなかった。耐熱性は 450 °C であった。

【0038】[実施例 6] プラズマ処理を 250 °C の基板温度で施したこと除き、実施例 2 を繰り返した。TEOS から形成した SiO<sub>2</sub> 膜を絶縁膜として用いた比較用の基板と比較して、本発明による絶縁膜を用いた基板では約 25 % の配線遅延短縮が可能であった。

【0039】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、低誘電率で耐熱性に優れ、且つ下地段差平坦化能

bosilane thin film in same way as Working Example 1 insulating film which the fluorination is done was formed substrate temperature as room temperature excluding fact that it did.

Occurrence of crack was not seen in this film. dielectric constant which was measured was 2.6. 1 week after leaving, as for result of measuring dielectric constant, you could see rise of dielectric constant in atmosphere. heat resistance was 300 °C.

[0034] [Working Example 2] On substrate which 5 formed ring oscillator, insulating film was formed with condition which is similar to Working Example 1, in order and for forming oscillator to connect to series array, substrate which was formed was produced to second layer metallization after via formation and on this insulating film. In one for comparison, similar group sheet which uses SiO<sub>2</sub> film which was formed from TEOS as insulating film was produced. As for result of comparing wire delay of respective substrate, as for substrate which uses insulating film due to this invention it understood that wire delay shortening of approximately 25 % is possible than substrate for comparison.

[0035] [Working Example 3] Working Example 1 was repeated excluding fact that plasma treatment is administered with substrate temperature of 80 °C. occurrence of crack was not recognized in insulating film which is acquired. measured value of dielectric constant was 2.5. 1 week after leaving, as for result of measuring dielectric constant, as for rise of dielectric constant it was not recognized in atmosphere. heat resistance was 350 °C.

[0036] [Working Example 4] Working Example 2 was repeated excluding fact that plasma treatment is administered with substrate temperature of 80 °C. SiO<sub>2</sub> film which was formed from TEOS as insulating film by comparison with substrate for comparison which it uses, with substrate which uses insulating film due to this invention wire delay shortening of approximately 15 % was possible.

[0037] [Working Example 5] Working Example 1 was repeated excluding fact that plasma treatment is administered with substrate temperature of 250 °C. occurrence of crack was not recognized in insulating film which is acquired. measured value of dielectric constant was 2.2. 1 week after leaving, as for result of measuring dielectric constant, as for rise of dielectric constant it was not recognized in atmosphere. heat resistance was 450 °C.

[0038] [Working Example 6] Working Example 2 was repeated excluding fact that plasma treatment is administered with substrate temperature of 250 °C. SiO<sub>2</sub> film which was formed from TEOS as insulating film by comparison with substrate for comparison which it uses, with substrate which uses insulating film due to this invention wire delay shortening of approximately 25 % was possible.

[0039]

[Effects of the Invention] As been clear from explanation above, according to this invention, in the low dielectric constant it was

力に優れた、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能になる。そして本発明により形成した低誘電率絶縁膜を利用すれば、信頼性の向上した高速デバイスを実現することが可能になる。

superior in heat resistance, was superior in and the substrate step planarization capacity, it becomes possible to obtain insulating film where reliability is high. If low dielectric constant insulating film which was formed and with this invention is utilized, it becomes possible to actualize high speed device where reliability improves.